

Title	促進酸化を利用した難分解性有機物の新規酸化分解法に関する研究( Abstract_要旨 )
Author(s)	前川, 淳
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2015-03-23
URL	<a href="http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18953">http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18953</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博士（工学）	氏名	前川 淳
論文題目	促進酸化を利用した難分解性有機物の新規酸化分解法に関する研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>現在、様々な環境問題が顕在化している中で、水質に関しては、微量でも環境中に排出、蓄積され将来甚大な被害を及ぼすことが懸念されている難分解性有機物が問題となっている。この物質はOHラジカルにより酸化分解できるものの、従来法では、その効果は限定的である。本論文は、この難分解性有機物を効果的に分解するための新たなOHラジカル酸化促進法の開発を目的とした研究の成果を纏めたもので、1～4章、緒論、総括から構成されている。</p> <p>まず、緒論では、水質環境汚染の現状、現在の水処理技術の長所と課題、難分解性有機物の分解に必要な着想を整理し、それをもとに研究目的を明確にしている。</p> <p>第1章では、有効な処理手法が確立されていない1、4-ジオキサンを対象物質として、フェントン酸化をベースにした高度処理手法の提案を行っている。通常、光化学還元によるFe(Ⅲ)の還元反応は紫外線照射下で行うが、高効率化を目指して、白色LEDによる可視光照射で実現可能かを検討している。この結果、シュウ酸を添加することによって、Fe(Ⅲ)の還元が促進することを見出し、有効な処理手法がない1,4-ジオキサンを提案法で規制値以下までに低減できることを初めて示した。さらに、上述の光化学還元によるFe(Ⅲ)の還元速度を測定解析し、装置設計に必要な1、4-ジオキサンの分解速度を明らかにしている。また、白色LEDによる可視光照射とケミカルランプによる紫外線照射とを比較しジオキサン分解に要する消費電力についての検討を行い、本提案で大幅な省力化が図れることを示し、本法の有用性を明らかにしている。</p> <p>第2章では、従来部分的に効果が認められていたフェントン酸化法を強化する方法として、エレクトロフェントン法による1、4-ジオキサンの処理手法の検討を実施している。反応条件の検討により、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>には最適な濃度が存在しており、Fe(Ⅲ)濃度が高い条件で、ジオキサンの分解速度が高いことを見出した。この知見をもとに、電極でのFe(Ⅲ)の還元反応を含んだジオキサンの分解モデルを新たに構築し、シミュレーションを行っている。シミュレーションは、実験結果を良好に再現でき、実験で定量的に測定することが困難なラジカル種などの消費速度、生成速度についての情報が得られ、その挙動から、分解後期には、OHラジカルが低濃度になったジ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	前川 淳
<p>オキサンよりも<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>と優先的に反応し、生成した<math>\text{HO}_2</math>ラジカルは、<math>\text{Fe(III)}</math>を還元して<math>\text{Fe(II)}</math>を生成するため、フェントン反応で新たな<math>\text{OH}</math>ラジカルを生成し、ジオキサンの分解を阻害するメカニズムを明らかにしている。これより、初期<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>濃度を低くし、分解後期で不足する<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>を供給するという操作法を提案し、シミュレーションからその有効性を明らかにしている。</p> <p>第3章では、触媒的な還元を併用してフェントン酸化の促進を検討している。遷移金属イオンの中から、銅イオンには触媒としての顕著な作用があることを見出し、継続的にフェノールの無機化を進めることに成功している。フェントン酸化のみでは、無機化率は40%程度で無機化が停滞してしまうが、<math>\text{Cu(II)}</math>を添加して反応条件を検討し、初期<math>\text{Fe(II)}</math>濃度 0.1 mM、初期<math>\text{Cu(II)}</math>濃度 1.0 mM、反応時間120分で無機化率94%を達成することを示している。この促進効果のメカニズムを検討した結果、中間生成物であるシュウ酸を分解できるか否かにあり、分解には、<math>\text{Cu(II)}</math>添加に加えて還元性の有機物が必要であることを見出している。さらに、<math>\text{Fe(III)}</math>、<math>\text{Cu(II)}</math>、シュウ酸の相互作用についての検討した結果、<math>\text{Cu(II)}</math>と還元性の有機物が共存していると、還元性の有機物によって錯体中の<math>\text{Fe(III)}</math>を還元するとともに、シュウ酸も分解可能となることを見出している。この新処理法は、オレンジII、4-ニトロフェノール、ビスフェノールA、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸の分解にも有効であることを示している。</p> <p>第4章では、第1章で用いた光化学還元と、第3章で用いた<math>\text{Cu(II)}</math>添加を併用して、ビスフェノールAと2,4-ジクロロフェノキシ酢酸について、無機化のさらなる促進を試みている。光化学還元では、<math>\lambda &lt; 550 \text{ nm}</math>の波長の光が利用できること、光化学還元反応はシュウ酸濃度に対して、UVA照射では0次反応で、白色LED照射では1次反応で進行することを示している。これらの結果から、白色LEDのもと、<math>\text{Cu(II)}</math>を添加してフェントン酸化することで、難分解性有機物の分解除去時間を大幅に短縮できることを明らかにしている。</p> <p>総括では、本論文で得られた成果を要約するとともに、今後の展望について纏めている。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、この難分解性有機物を効果的に分解するための新たなOHラジカル酸化促進法の開発を目的とした研究の成果を纏めたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. LED の可視光下でのフェントン酸化法を提案し、有効な処理法がない 1,4-ジオキサンを提案法で規制値以下までに低減できることを初めて見出した。また、照射時間短縮のため、シュウ酸を添加して光化学的に Fe(III)を還元する手法を提案した。特に、白色 LED 併用の場合、分解効率が非常に高いことを見出し、本法の有効性を明らかにした。
2. 従来部分的に効果が認められていたフェントン酸化法を強化する方法として、エレクトロフェントン酸化を検討した。エレクトロフェントン酸化では、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度の制御が重要であることを明らかにした。得られた知見をもとに構築した反応モデルに従って反応速度解析、シミュレーションを実施し、これまで不明であったラジカル濃度の推移を定量的に明らかにした。この検討から、1,4-ジオキサン分解に最適な操作方法として、反応中の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を低濃度に保つよう、分割して  $\text{H}_2\text{O}_2$  を供給する方法を提案した。
3. フェントン酸化において Fe(III)の還元反応を促進する手段として、Cu(II)を添加する新手法を提案した。この方法によって、従来ほとんど分解できなかったフェノールや各種有機物質を規制値以下まで分解することに成功した。また、この効果は、Cu(II)添加によってシュウ酸と Fe(III)の錯体の結合が弱くなり還元性の有機物で Fe(II)を還元することで、分解が促進されることを明らかにした。
4. 上記 1) の光化学還元と 3) の Cu(II)添加法の組み合わせ効果を検討した。白色 LED のもと、Cu(II)を添加してフェントン酸化することで、難分解性有機物の分解除去時間を大幅に短縮できることを示し、高効率処理法としての可能性を見出した。

以上、本論文では、これまで除去困難であった水中の難分解性有機物に対して、フェントン酸化メカニズムの考察から、分解促進できるいくつかの方法を提案し、その有効性を実験的に明らかにするなど、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成 27 年 1 月 27 日、論文内容とそれに関連した事項についての試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。